Über einige Abkömmlinge

des

Paranitroacetophenons.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer hohen

philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Oskar Zielke
aus Lodz in Russ.-Polen.

Rostock.
Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.
1888.

Referent: Prof. Dr. **O. Jacobsen.**

Seiner lieben Mutter

und den lieben Schwestern

aus Dankbarkeit gewidmet

vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0148

Einleitung.

Für die Darstellung der Mandelsäure auf synthetischem Wege sind bis jetzt im ganzen vier Methoden ermittelt worden.

Drei derselben haben den Benzaldehyd als Grundlage, während bei der vierten das Acetophenondibromid das Ausgangsmaterial bildet. Die ersten drei Methoden stammen von Winckler, Spiegel und C. Beyer her. Sie stimmen insoweit überein, als bei allen Blausäure zu Benzaldehyd addirt und so das Nitril der Mandelsäure erhalten wird. Der Unterschied der einzelnen Verfahren besteht in den verschiedenen Wegen, welche eingeschlagen werden, um vom Nitril zur Mandelsäure zu gelangen.

So lässt Winckler[1]) gleichzeitig Blausäure und Salzsäure auf Benzaldehyd einwirken und erhält die Mandelsäure direkt nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CHO + HCN + HCl + 2\,H_2O = NH_4Cl + C_6H_5CH(OH).COOH.$$

Spiegel[2]) stellt erst das Nitril dar, führt dasselbe durch conc. Salzsäure in α-Chlorphenylessigsäure über und zersetzt diese schliesslich durch Kochen mit Alkalien:

$$C_6H_5CHO + HCN = C_6H_5CH(OH).CN.$$

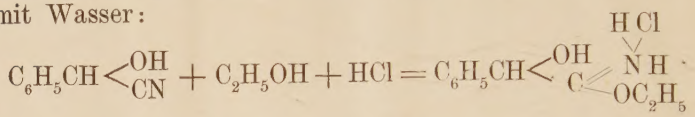
$$C_6H_5CH(OH).CN + 2HCl + H_2O = C_6H_5.CH.(Cl).COOH + NH_4Cl$$

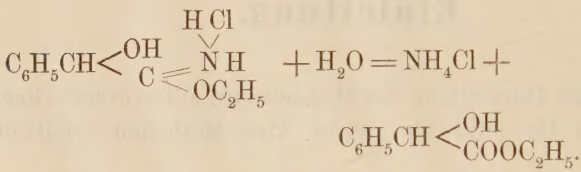
$$C_6H_5CH(Cl).COOH + 2\,KOH = C_6H_5CH(OH)COOK + KCl + H_2O.$$

[1]) Ann. d. Chem. u. Ph. **18**, 310.

[2]) Ber. d. d. ch. G. Bd. **14**, 239.

C. Beyer[1]) addiert zu dem Nitril Alkohol und Chlorwasserstoff und zersetzt den gebildeten HCl-Imidoäther mit Wasser:





Nach diesem Verfahren wird zunächst der Ester der Mandelsäure erhalten, welcher beim Verseifen Mandelsäure liefert.

Von allen angegebenen Methoden unterscheidet sich wesentlich die Methode von Engler und Wöhrle.[2]) Dieselbe basirt auf der leichten Zersetzbarkeit des Acetophenondibromids durch Alkalien, welches dabei nicht in das zu erwartende Aldehyd, Benzoylameisensäurealdehyd, sondern in Mandelsäure übergeht:

$$C_6H_5 . CO . CH Br_2 + 3\,KOH = C_6H_5CH(OH) . COOK + 2\,KBr + H_2O.$$

Es gelang Engler und Wöhrle auf dem angegebenen Wege auch Ortho- und Metanitromandelsäure zu erhalten, von welchen Säuren die letztere schon früher von C. Beyer aus m-Nitrobenzaldehyd dargestellt worden war.

Die Methode von Engler und Wöhrle hat sich auch bei der Darstellung der Ortho- und Metanitromandelsäure gut bewährt und dies veranlasste mich, sie auch bei dem p-Nitroacetophenondibromid anzuwenden, um auf diesem Wege zu der noch unbekannten p-Nitromandelsäure zu gelangen.

---

[1]) J. pr. Ch. Bd. **31.** 382.

[2]) Ber. d. d. ch. G. **20,** 2202.

Die Ergebnisse meiner Untersuchungen entsprachen nicht vollständig den gehegten Erwartungen, indem es sich im Verlaufe derselben herausstellte, dass das zur Zersetzung des Dibromids notwendige Kali gleichzeitig zum Teil auf die entstandene p-Nitromandelsäure zersetzend eingewirkt hatte.

Um das Verhalten der p-Nitromandelsäure nach dieser Richtung kennen zu lernen, versuchte ich mit Erfolg, diese Säure nach der Methode von C. Beyer aus p-Nitrobenzaldehyd darzustellen. Das Studium der reinen p-Nitromandelsäure ergab, dass dieselbe bei Gegenwart von Alkalien in eigentümlicher Weise verändert wird, so zwar dass der Sauerstoff der Nitrogruppe zum Teil auf die Seitenkette übertragen wird und p-Azoxybenzoylameisensäure entsteht, ein Vorgang, welcher in analoger Weise bis jetzt nur in wenigen, weiter unten zu erwähnenden Fällen, beobachtet worden ist.

Gleichzeitig mit der beschriebenen verläuft bei der Behandlung des Dibromids mit Alkalien noch eine andere Reaktion. Es wird durch den Einfluss der Alkalien auf die Seitenkette Methylenbromid abgespalten, während gleichzeitig grosse Mengen p-Nitrobenzoesäure entstehen, welche die Hauptmenge des Einwirkungsproduktes ausmachen. Eine ähnliche Wirkung der Alkalien wie die zuletzt angeführte ist schon von Engler und Hassenkamp[1]) beim Studium der Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenondibromid beobachtet worden.

Als Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen diente mir das p-Nitroacetophenon. Aus ihm erhielt ich durch einfaches Bromiren das für mein Studium notwendige Dibromid. Im Laufe der Arbeit stellte ich noch die Verbindung des p-Nitroacetophenons mit Phenylhydrazin dar, ferner das ω-Monobromparanitroacetophenon und aus diesem einen Ketonalkohol, den p-Nitrobenzoylcarbinol.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. **18**, 2241.

Die Erfahrungen, welche bei der Darstellung der p-Nitromandelsäure aus p-Nitrobenzaldehyd gemacht wurden, liessen es wahrscheinlich erscheinen, dass auch die o-Nitromandelsäure sich auf diese Weise gewinnen lassen könne, obgleich dies C. Beyer nicht gelungen war. In der That war es möglich, die o-Nitromandelsäure aus o-Nitrobenzaldehyd darzustellen. Es stellte sich heraus, dass dabei gewisse Bedingungen, welche weiter unten angegeben werden sollen, eingehalten werden müssen. Die Prüfung der Eigenschaften der erhaltenen Säure führte zum Schluss, dass sie mit der von Engler und Wöhrle aus o-Nitroacetophenondibromid dargestellten identisch ist.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit und die Erfahrungen, welche dabei gemacht wurden, finden sich nachstehend zusammengestellt.

I.
Das Paranitroacetophenon und einige Derivate desselben.

1. Darstellung des p-Nitroacetophenons.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, war das p-Nitroacetophenon das Ausgangsmaterial für meine Untersuchungen.

Um diesen Körper darzustellen, bediente ich mich zuerst der Methode von Gevekoht[1]) für alle drei Nitroacetophenone. Nach derselben lässt man p-Nitrobenzoylchlorid auf Natriumacetessigester einwirken, wobei p-Nitrobenzoylacetessigester entsteht und spaltet aus letzterem mittelst Schwefelsäure das p-Nitroacetophenon ab. Der p-Nitrobenzoylacetessigester, welchen man durch die eben erwähnte Umsetzung erhält, resultirt als braunrothes Öl, das erst durch Überführung in die Kaliumverbindung gereinigt werden muss, ehe man zur Abspaltung des p-Nitroacetophenons schreitet. Man erhält diese Kaliumverbindung als gelbe krystallinische Masse, wenn man den Ester in wenig Kalilauge löst und mit conc. Kalilösung ausfällt.

Hierin besteht aber der wunde Punkt der Gevekoht'schen Methode. Es bleibt nämlich beim Lösen in Kalilauge ein beträchtlicher Teil des Öls ungelöst, ferner ist die Ausbeute an reiner Kaliumverbindung bei der Fällung sehr gering.

Gevekoht beschreibt den p-Nitrobenzoylacetessigester als ein, selbst in der Kältemischung nicht erstarrendes Öl. Diese Eigenschaft zeigt unreiner Ester, aber nicht der, welcher aus reiner Kaliumverbindung abgeschieden

[1]) Ann. d. Ch. und Ph. 21, 1883.

wird. Er erstarrt sofort nach seiner Abscheidung zu einer porösen Masse. Löst man dieselbe in Petroläther, so krystallisieren aus dieser Lösung hellgelbe rhombische Prismen, welche bei 54—55° schmelzen.

Ich habe noch versucht, den Ester durch Destillation im Vakuum rein darzustellen; er zersetzte sich aber dabei (wahrscheinlich in Acetessigester und p-Nitrobenzoesäure), indem er ein farbloses Destillat lieferte, welches nicht mehr die charakteristische gelbe Kaliumverbindung gab.

Nachdem ich mit der Gevekoht'schen Methode für die Darstellung des p-Nitroacetophenons schlechte Erfahrungen gemacht hatte, versuchte ich eine andere. Es war dies diejenige, welche von Drewsen[1]) angegeben worden ist. Nach diesem Verfahren erhält man das p-Nitroacetophenon aus p-Nitrophenylpropiolsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4NO_2 . C{\equiv}C\text{-}COOH + H_2O = C_6H_4NO_2COCH_3 + CO_2.$$

Die p-Nitrophenylpropiolsäure selbst wird aus p-Nitrozimmtsäure oder deren Äthylester dargestellt. Bei der Ausführung der Methode verfährt man in folgender Weise.

Die p-Nitrozimmtsäure oder der Äthylester wird bromirt und dann aus dem erhaltenen Dibromkörper mittelst alkoholischer Kalilauge Bromwasserstoff abgespalten:

$$C_6H_4{<}^{NO_2}_{CH=CH.COOH} + 2\,Br = C_6H_4{<}^{NO_2}_{CHBr\text{-}CHBrCOOH}$$

$$C_6H_4{<}^{NO_2}_{CHBr\text{-}CHBr.COOH} = C_6H_4{<}^{NO_2}_{C{\equiv}C\text{-}COOH} + 2\,HBr.$$

Bei diesen Operationen erwies sich der Ester geeigneter als die Säure und gab sehr gute Ausbeuten. Bei der folgenden Operation, der Bildung des p-Nitroacetophenons, ist es auch besser, anstatt der freien Säure ihren Äthylester anzuwenden.

Der p-Nitrophenylpropiolsäureäthylester löst sich in

[1]) Ann. Chem. u. Ph. **212,** 159.

conc. Schwefelsäure leicht auf; wenn man die Lösung auf 100° C. erwärmt, so tritt Kohlensäureentwickelung ein. Bei Anwendung einer verdünnteren Schwefelsäure, etwa 5 Th. H_2SO_4 auf 1 Th. H_2O, geht die Lösung und mit ihr auch die Kohlensäureabspaltung viel schwieriger vor sich: es ist nötig bis 130° zu erhitzen. In beiden Fällen erhält man durch Eingiessen der Lösung in Wasser eine dunkle, fast schwarze Masse, welcher jedoch leicht das p-Nitroacetophenon durch Schwefelkohlenstoff unter Zurücklassung eines schwarzen Harzes entzogen werden kann.

Die Ausbeute überstieg nicht 25 % der theoretischen.

Eine bedeutend grössere Ausbeute (50 %) erhielt ich bei der Anwendung folgender Modifikation der Drewsenschen Methode, welche Perkin und Bellenot[1]) beschreiben:

Lässt man p-Nitrophenylpropiolsäureester längere Zeit (ich that es 10—12 Stunden) bei 35—40° mit conc. Schwefelsäure stehen, so löst er sich vollständig darin auf und in der Lösung ist p-Nitrobenzoylessigsäure enthalten:

$$C_6H_4\begin{cases}C\equiv C\text{-}COOC_2H_5\\NO_2\end{cases} + H_2O + H_2SO_4 =$$

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,CH_2\,.\,COOH\\NO_2\end{cases} + C_2H_5HSO_4.$$

Die erhaltene Lösung giesst man dann in viel Wasser und kocht, bis keine Kohlensäureentwickelung mehr zu bemerken ist; hierbei wird p-Nitroacetophenon gebildet.

$$C_5H_4\begin{cases}CO\,.\,CH_2\,.\,COOH\\NO_2\end{cases} = CO_2 + C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,CH_3\\NO_2\end{cases}.$$

Dasselbe ist, wenn es so dargestellt wird, grünlich gefärbt, enthält aber wenig Harz.

Durch Umkrystallisieren aus Schwefelkohlenstoff und darauf aus sehr verdünntem Weingeist unter Anwendung von Tierkohle erhält man das p-Nitroacetophenon leicht mit dem richtigen Schmelzpunkt 80°.

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. **17**, 326.

2. **Paranitroacetophenon und Phenylhydrazin.**

p-Nitroacetophenon vereinigt sich wie alle Ketone mit Phenylhydrazin. Die Vereinigung findet zum Teil schon in der Kälte statt, besser aber bei der Erwärmung der Lösung beider Körper in Eisessig. Das Kondensationsprodukt scheidet sich beim Erkalten in dunkelrothen Nadeln aus, welche nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol völlig rein erhalten werden können und dann bei 132° C. schmelzen.

Eine Stickstoffbestimmung des Körpers nach Dumas gab folg. Resultat:

0,2321 gr. Substanz lieferten 33,2 c-cm. N. bei 18° und 767,3 mm. = 0,03852 gr. = **12,29** %.

Nach der Formel $NO_2C_6H_4 - \underset{\underset{CH_3}{|}}{C} = N - NH \cdot C_6H_5$

berechnen sich $N = 12{,}116$ %.

Die Verbindung des p-Nitroacetophenons mit Phenylhydrazin löst sich leicht in Benzol, Aceton und Chloroform, gut in Alkohol, Äther, Eisessig und Schwefelkohlenstoff; in Ligroin ist sie schwer löslich, in Wasser fast unlöslich.

Einwirkung von Brom auf Paranitroacetophenon.

Bei der Bromirung von Acetophenon, Meta- und Orthonitroacetophenon geht das Brom stets in die Seitenkette, niemals aber in den Kern. Die von mir mit der p-Verbindung angestellten Versuche ergaben, dass auch sie keine Ausnahme von der Regel macht.

Bromdämpfe wirken auf das p-Nitroacetophenon sehr langsam ein und nur wenn sie im Überschuss sind. Dagegen wird das p-Nitroacetophenon leicht bromirt, wenn man es in Eisessig löst, Brom zufliessen lässt und erwärmt. Das Brom löst sich in der Kälte auf, ohne merklich einzuwirken; erwärmt man aber auf 100°, so tritt unter starker Bromwasserstoffentwickelung Entfärbung der Flüssigkeit ein. Auf diese Weise scheinen sich nur das Monobromid und das Dibromid zu bilden; das Tribromid habe

ich nie, selbst bei Anwendung eines grossen Überschusses an Brom, erhalten können. Erwärmt man eine Lösung des p-Nitroacetophenons in Eisessig mit 6 Br im geschlossenen Rohre auf 125—130°, so tritt Verschmierung ein.

3. ω-Monobromparanitroacetophenon.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO \cdot CH_2Br \\ NO_2 \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Körpers verfährt man am besten auf folgende Weise. Zu einer Lösung von p-Nitroacetophenon in Eisessig wird die berechnete Menge Brom (zur bequemeren Abwägung ebenfalls in Eisessig gelöst) allmählich zugegeben und gekocht. Die entfärbte warme Lösung wird bis zur entstehenden Trübung mit Wasser verdünnt. Darauf krystallisiert der grösste Teil des Monobromids aus; der Rest wird aus der Mutterlauge durch Wasser gefällt. Neben Monobromid entsteht stets etwas Dibromid, welches sich jedoch vom ersteren dadurch trennen lässt, dass man das Produkt in Benzol löst und zur warmen Lösung Petroläther bis zur beginnenden Trübung zusetzt. Das Monobromid ist in Petroläther schwerer löslich als das Dibromid, letzteres bleibt daher in der Mutterlauge.

Das Monobromid krystallisiert aus Benzol und Petroläther in rosettenförmig angeordneten Nadeln, welche etwas gelblich und undurchsichtig sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 98°.

Analysen.

1) 0,2927 gr. Substanz lieferten 0,4221 gr. CO_2 und 0,068 gr. H_2O.

2) 0,3196 gr. Substanz gaben 0,2416 gr. AgBr.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4 < \begin{matrix} COCH_2Br \\ NO_2 \end{matrix}$
C.	39,32 %	39,34 %
H.	2,58 „	2,46 „
Br.	32,17 „	32,70 „

Benzol, Aceton und Eisessig sind vorzügliche Lösungsmittel für das Monobromid; ferner lösen es gut Schwefelkohlenstoff, Äther und heisser Alkohol. In kaltem Alkohol und Ligroin ist es schwer löslich, in Wasser unlöslich.

Mit Phenylhydrazin giebt das Monobromid eine in gelben Nadeln krystallisierende Verbindung. Alkalien lösen es schon in der Kälte mit gelber Farbe auf, indem sie es wahrscheinlich verseifen. Das Monobromid verseift sich auch durch feuchtes Silberoxyd und beim Kochen mit Natriumacetat und Eisessig.

4. **Paranitrobenzoylcarbinol.**

$$C_6H_4{<}^{CO\,.\,CH_2OH}_{NO_2}$$

Erwärmt man Monobromid mit Natriumacetat im Überschuss und Eisessig, so erhält man eine rothe Lösung, welche, wenn mit dem Kochen noch eine kurze Zeit fortgefahren wird, Bromnatrium ausscheidet, was ein Zeichen für das Ende der Verseifung ist. Das Reaktionsprodukt, das p-Nitrobenzoylcarbinol, entsteht in reichlicher Menge, wenn man die Lösung mit Wasser verdünnt und noch etwas kocht. Die ausgefallene gelbe Masse wird abgesaugt und aus Alkohol umkrystallisiert. Der reine p-Nitrobenzoylcarbinol schmilzt bei 121 ° C.

Analyse.

0,2324 gr. Substanz lieferten 0,4515 gr. CO_2 und 0,092 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4{<}^{CO\,.\,CH_2OH}_{NO_2}$
C. 52,98 %	53,04 %
H. 4,38 „	3,87 „

Ausser Alkohol, aus welchem der p-Nitrobenzoylcarbinol sehr rasch in gelben federartig gruppirten Nadeln auskrystallisiert, lösen ihn noch Chloroform, Eisessig, Benzol und Aceton. In Schwefelkohlenstoff ist er schwer, in

Äther sehr schwer und in Wasser fast unlöslich. Der p-Nitrobenzoylcarbinol löst sich in Alkalien erst beim Erwärmen vollständig. Seine Verbindung mit Phenylhydrazin ist eine rothe kryst. Masse.

5. ω-Dibromparanitroacetophenon.

$$C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,CHBr_2\\NO_2\end{cases}$$

Da sich, wie oben angegeben wurde, beim Bromiren von p-Nitroacetophenon kein Tribromid zu bilden vermag, verfährt man zur Gewinnung des Dibromids am besten so, dass man zur Lösung des p-Nitroacetophenons in Eisessig etwas mehr als die berechnete Menge Brom zugiebt und dann kocht. Wie beim Monobromid, so lässt man auch hier den grössten Teil des entstandenen Dibromids auskrystallisieren und fällt den Rest mit Wasser. Aus Benzol und Petroläther krystallisiert das Dibromid in grossen dünnen und durchsichtigen, quadratischen Tafeln, welche an der Luft sehr schnell weiss und undurchsichtig werden, was auf einen Gehalt an Krystallbenzol schliessen lässt. Für die Analyse wurden diese Krystalle fein zerrieben und zur Entfernung des Krystallbenzols mehrere Stunden lang bei 50—60° getrocknet. Das Dibromid schmilzt bei 67,5° C.

Analysen.

1) 0,2796 gr. Substanz gaben 0,3019 gr. CO_2 und 0,0426 gr. H_2O.
2) 0,292 gr. Substanz gaben 0,3386 gr. AgBr.

Gefunden:		Berechnet für $C_6H_4\begin{cases}CO\,.\,CHBr_2\\NO_2\end{cases}$
C.	29,43 %	29,72 %
H.	1,69 „	1,55 „
Br.	49,11 „	49,53 „

Das p-Nitroacetophenondibromid löst sich sehr leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff und Aceton, gut in Eisessig und Äther; dagegen ist es in kaltem Alkohol und

Petroläther schwer löslich. Es verändert sich nicht durch längeres Kochen mit Wasser, auch nicht bei höherer Temperatur im zugeschmolzenen Rohre.

II.
Einwirkung von Alkalien auf ω-Dibrom-paranitroacetophenon.

Engler und Wöhrle[1]) beobachteten, dass das Dibromid des o-Nitroacetophenons durch verdünnte Alkalien in der Kälte nach folgender Gleichung in o-Nitromandelsäure umgewandelt wird.

$$C_6H_4\begin{matrix}CO.CHBr_2\\NO_2\end{matrix} + 3\,KOH = C_6H_4\begin{matrix}CH(OH).COOK\\NO_2\end{matrix} + 2\,KBr + H_2O.$$

Nur bei Anwendung sehr verdünnter Alkalien (1 : 40) in berechneter Menge und bei Vermeidung jeglicher Erwärmung wurden hierbei gute Ausbeuten erzielt.

Das p-Nitroacetophenondibromid verhält sich in dieser Beziehung etwas abweichend von der Orthoverbindung.

Da zu erwarten war, dass es sich beständiger erweisen würde als die Orthoverbindung, so liess ich zuerst stärkere Alkalien in der Wärme und in der Kälte darauf einwirken und wandte erst später, als keine p-Nitromandelsäure in dem Reaktionsprodukt nachgewiesen werden konnte, sehr verdünnte Alkalien an, zunächst im Überschusse und dann in berechneter Menge.

Bei allen Versuchen bildet sich ein Gemenge mehr oder minder stark gefärbter Säuren, welche sich in Wasser schwer lösen, während anzunehmen war, dass die p-Nitromandelsäure, ähnlich der Ortho- und Metaverbindung, sich in Wasser ziemlich leicht lösen müsste.

[1]) Ber. d. d. Chem. Ges. **20**, 2203.

Kocht man das Dibromid mit Kalilauge (1 : 10), so löst es sich mit dunkler Farbe darin auf, einen geringen Rückstand zurücklassend. Aus der Lösung fällt beim Ansäuern ein gelblicher, schwer filtrierbarer Niederschlag, welcher in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich und daher schlecht zu reinigen ist. Die Untersuchung desselben wurde unterlassen und ein zweiter Versuch angestellt.

Dies war ein Verseifungsversuch mit Sodalösung. Erwärmt man das Dibromid mit solcher, so entsteht wiederum eine dunkle Lösung, aus welcher sich beim Zusatz von Säuren ein gelber Niederschlag abscheidet. Derselbe wurde mit Alkohol gekocht, wobei er sich teilweise löste. Aus der alkoholischen Lösung krystallisierte eine gelbe Säure aus, welche bei 230° schmolz. Ich vermutete daher, dass die vorliegende Säure p-Nitrobenzoesäure sei (Schmelzpunkt der reinen Säure 238°) und führte sie, um dies zu bestätigen, in den Methylester über. Der gereinigte Ester zeigte den Schmelzpunkt 96°, welcher auch dem p-Nitrobenzoesäuremethylester zukommt.

Der in Alkohol unlösliche Rückstand giebt mit thiophenhaltigem Benzol und conc. Schwefelsäure eine kirschrote Färbung, welche beim Verdünnen mit Wasser graublau wird; zugleich scheiden sich Flocken von derselben Farbe ab. Diese Reaktion zeigen auch Benzoylameisensäure und deren Derivate. Es lag also die Vermutung nahe, dass hier eine ähnliche Säure vorliege. Die spätere Untersuchung einer auf anderem Wege dargestellten und analysierten Säure, welche dieselben Eigenschaften zeigt, wie die oben erwähnte und auch dieselbe Farbenreaktion giebt, bestätigte meine Annahme.

Inzwischen wurde die p-Nitromandelsäure auf anderem Wege, aus p-Nitrobenzaldehyd, dargestellt, um die Eigenschaften der reinen Säure kennen zu lernen.

Wie zu erwarten war, zeigte es sich, dass sie in Wasser löslich ist. Hatte sich daher bei der Einwirkung

der Alkalien auf das Dibromid überhaupt p-Nitromandelsäure gebildet, so musste sie im Filtrat von den oben erwähnten schwer löslichen Säuren sein. Dasselbe wurde daher mit Äther extrahiert und der Äther verdampft. Der Rückstand war sehr gering im Verhältnis zum angewandten Dibromid und besass keinen konstanten Schmelzpunkt. Dass er keine reine p-Nitromandelsäure war, konnte man schon an seiner gelben Farbe und der kirschrothen Färbung, welche er mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure gab, erkennen. Der reinen p-Nitromandelsäure kommen solche Eigenschaften nicht zu.

Wegen der geringen Menge des Rückstandes war eine Isolierung der p-Nitromandelsäure nicht möglich.

Indem es mir nicht gelungen war, aus dem Dibromid weder bei Anwendung mässig starker Kalilauge (1 : 10) noch durch Kochen mit Sodalösung p-Nitromandelsäure zu erhalten, versuchte ich noch wie Engler und Wöhrle zu verfahren und wandte stark verdünnte Kalilösung von verschiedenen Konzentrationsgraden (im Mittel 1 : 40) an.

Das Dibromid löst sich wenngleich sehr langsam mit gelber Farbe auf, welche um so dunkler ist, je stärker die angewandte Kalilösung war. Auffallend waren der intensive bromoformähnliche Geruch, welcher sich wahrnehmbar machte, und schwimmende Öltröpfchen auf der Oberfläche der Flüssigkeit. Die Lösung wurde durch Filtration von etwas ungelöst gebliebener getrennt und angesäuert, wobei ein schwach gelb gefärbter flockiger Niederschlag ausfiel, welcher beim Kochen zum Teil in Lösung ging. Der Niederschlag bestand zum grössten Teil aus p-Nitrobenzoesäure; er gab ausserdem die schon erwähnte kirschrote Farbenreaktion. Der ätherische Extrakt des Filtrats lieferte einen Rückstand, welcher sich ganz so verhielt wie der Rückstand bei der Anwendung von Sodalösung. Es war also auch hier eine Isolierung der p-Nitromandelsäure unmöglich.

Unterdess wurde an reiner p-Nitromandelsäure be-

obachtet, dass sie bei längerem Stehen mit Alkalien oder Kochen mit Sodalösung in eine andere, gelbliche und schwerlösliche Säure übergeht. Dies in's Auge fassend, machte ich noch einen Versuch, bei welchem ich sehr verdünnte Kalilösung (1 : 50) in berechneter Menge auf das Dibromid einwirken liess. Nach zwölfstündigem Stehen und öfterem Umschütteln wurde die rötlichgelbe Lösung von dem ungelöst gebliebenen Dibromid, welches ungefähr den dritten Teil des angewandten ausmachte, abfiltriert und angesäuert. Der Niederschlag bestand aus p-Nitrobenzoesäure. Das Filtrat davon mit Äther extrahiert lieferte eine gelbe Säure, welche mit wenig Wasser aufgenommen wurde. Der Rückstand war wieder p-Nitrobenzoesäure. Die wässerige Lösung wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung verdunsten gelassen. Es hinterblieb ein schwach gefärbter Rückstand, welcher glatt bei 124° schmolz. Da die reine p-Nitromandelsäure bei 126° schmilzt, so unterliegt es wohl keinem Zweifel, dass die erhaltene Säure p-Nitromandelsäure ist.

Der bromoformähnliche Geruch, welcher sich bei der Einwirkung verdünnter Alkalien auf das Dibromid bemerkbar macht, ist dem Bromoform selbst oder dem Methylenbromid zuzuschreiben. Die gleichzeitige Entstehung von p-Nitrobenzoesäure spricht für die letztere Annahme und lässt auf folgende Reaktion schliessen:

$$C_6H_4{<}^{CO\,.\,CHBr_2}_{NO_2} + HOK = C_6H_4{<}^{COOK}_{NO_2} + CH_2Br_2.$$

Bromoform hätte sich auch nur aus dem Tribromid bilden können,

$$C_6H_4{<}^{CO\,.\,CHBr_3}_{NO_2} + HOK = C_6H_4{<}^{COOK}_{NO_2} + CHBr_3$$

dessen Anwesenheit im Dibromid, zumal in so grosser Menge, wie sie der gebildeten Quantität p-Nitrobenzoesäure entspricht, vollständig ausgeschlossen ist.

Eine ähnliche Wirkung der Alkalien wie die eben beschriebene haben Engler und Hassenkamp[1]) beobachtet. Sie konstatierten, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf Acetophenondibromid die Reaktion teilweise so verläuft, dass Methylenbromid abgespalten wird und Benzamid entsteht:

$$C_6H_5 . CO . CHBr_2 + HNH_2 = C_6H_5 . CO . NH_2 + CH_2Br_2.$$

Aus den angeführten Versuchen ist folgender Schluss zu ziehen.

Die Einwirkung der Alkalien auf p-Nitroacetophenondibromid ist eine solche, dass sich p-Nitrobenzoesäure bildet unter gleichzeitiger Abspaltung von Methylenbromid. Anderseits entsteht p-Nitromandelsäure, welche jedoch durch einen Überschuss von Alkalien in eine neue Säure übergeführt wird, die mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure eine kirschrote Färbung giebt. Diese Säure entsteht auch direkt beim Verseifen des p-Nitromandelsäureesters mit Alkalien und ist sehr wahrscheinlich p-Azoxybenzoylameisensäure.

p-Azoxybenzoylameisensäure.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO . COOH \\ N \\ \| \\ N \end{matrix} > O$$
$$C_6H_4 < \begin{matrix} \\ \\ \\ CO . COOH. \end{matrix}$$

Wenn man p-Nitromandelsäuremethylester mit Alkalien zu verseifen versucht, so macht man die Wahrnehmung, dass an Stelle der p-Nitromandelsäure eine andere, schwer lösliche Säure entsteht.

Der p-Nitromandelsäureester löst sich in kochender Sodalösung ziemlich rasch auf und giebt eine intensiv rotgelb gefärbte Lösung. Die aus derselben gefällte gelbliche Säure besteht aus kleinen krystallisierten Blättchen, ist in viel heissem Wasser und, obgleich schwer, auch in

[1]) Ber. d. d. Chem. Gesell. **18**, 2241.

Äther löslich. Ich beobachtete, dass das Natriumsalz der Säure in conc. Sodalösung schwer löslich ist und benutzte diese Eigenschaft zur Reindarstellung der Säure.

Der Methylester wird mit conc. Sodalösung gekocht, das sofort sich abscheidende Natriumsalz abfiltriert und in heissem Wasser gelöst. Aus dieser Lösung scheidet sich durch Salzsäure die reine Säure aus, welche mit Äther aufgenommen wird. Sie krystallisiert aus dem Äther ganz rein in gelben Körnchen.

Analysen.

1) 0,1693 gr. Substanz lieferten 0,0474 gr. H_2O und 0,3508 gr. CO_2
2) 0,1513 gr. Substanz lieferten 0,3120 gr. CO_2 und 0,0436 gr. H_2O.

Das entspricht:	C.	H.
1)	56,51 %	3,11 %
2)	56,27 „	3,22 „

Die p-Nitromandelsäure enthält:

C.	H.
48,73 %	3,55 %

Ferner wurde durch Lösen der Säure in Methylalkohol und Einleiten von Chlorwasserstoff der Methylester der Säure dargestellt und analysiert:

Analyse.

0,1364 gr. Substanz gaben 0,2912 gr. CO_2 und 0,0496 gr. H_2O, welches entspricht:

C.	H.
58,22 %	4,04 %

Der p-Nitromandelsäuremethyläther enthält:

C.	H.
51,18 %	4,26 %.

Aus den gefundenen Zahlenwerten berechnet sich für die neue Säure die empirische Formel $C_{16}H_{10}N_2O_7$.

Nachstehend ist der durch die Analyse ermittelte Prozentgehalt an C und H mit dem nach der Formel für die Säure und den Ester berechneten mit einander verglichen.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{16}H_{10}N_2O_7$
1) C.	56,27 %	56,11 %
H.	3,2 „	2,92 „

	Gefunden:	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_7$
2) C.	58,22 %	58,37 %
H.	4,04 „	3,78 „

Frisch gefällt löst sich die Säure etwas in Wasser. Alkohol, Eisessig und Äther, während sie im trockenen Zustande in den genannten Lösungsmitteln unlöslich ist. Sie schmilzt gegen 190° unter Verpuffung.

Das Kalium- und Ammoniumsalz sind leicht, das Natriumsalz ist schwerer löslich und wird aus der wässerigen Lösung durch conc. Sodalösung als gelbes krystallisiertes Pulver gefällt. Andere Salze, wie das Kalk-, Baryt-, Silber-, Blei- und Kupfersalz sind sehr schwer löslich.

Der Methylester löst sich in Benzol und Eisessig, schwer in Alkohol. Aus Eisessig krystallisiert er in feinen gelben Nädelchen, welche gegen 173—175° schmelzen. Zersetzung tritt erst gegen 220° ein.

Erwärmt man die Säure mit conc. Schwefelsäure, so entweicht ein mit bläulicher Flamme brennendes Gas, welches vermutlich Kohlenoxyd ist. Mit conc. H_2SO_4 und tiophenhaltigem Benzol giebt sie eine kirschrote Färbung; beim Verdünnen mit Wasser werden graublaue Flocken abgeschieden.

Die angeführten Reaktionen sprechen sehr dafür, dass die unbekannte Säure die Gruppe CO . COOH enthält, denn Benzoylameisensäure und viele Derivate derselben verhalten sich genau so. Zur empirischen Formel $C_{16}H_{10}N_2O_7$ würde folgende Konstitutionsformel passen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,COOH\\ N\\ N\end{matrix}>O$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}N\\ CO\,.\,COOH.\end{matrix}$$

Die neue Säure wäre somit eine Azoxybenzoylameisensäure. Die Bildung derselben aus p-Nitromandelsäure ist vermutlich nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CHOH\,.\,COOH\\ NO_2\end{matrix} \qquad C_6H_4<\begin{matrix}CHOH\,.\,COOH\\ NO_2\end{matrix} =$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}NO_2\\ CHOH\,.\,COOH\end{matrix}$$

$$C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,COOH\\ NO_2\end{matrix} + C_6H_4<\begin{matrix}CO\,.\,COOH\\ N\\ N\end{matrix}>O$$
$$C_6H_4<\begin{matrix}N\\ CO\,.\,COOH.\end{matrix}$$

Nach dieser Gleichung hätte sich als Nebenprodukt p-Nitrobenzoylameisensäure gebildet. Leider ist diese bis jetzt noch nicht dargestellt, so dass es mir nicht gelang, ihr Vorhandensein durch Identifizierung nachzuweisen. Ortho- und Metanitrobenzoylameisensäure sind in Wasser leicht löslich. Diese Eigenschaft auch bei der p-Nitrobenzoylameisensäure voraussetzend, extrahierte ich das Filtrat von der gefällten Azoxysäure mit Äther und behandelte den Rückstand, welcher beim Verdunsten desselben hinterblieb, mit wenig Wasser. Aus der wässerigen Lösung schied sich eine weisse Säure aus, welche nach einmaligem Umkrystallisieren bei 121° schmolz. Diese Säure wird wohl zum grössten Teil aus p-Nitromandelsäure bestanden haben (Schmelzpunkt 126°), welche der Umwandlung in die Azoxysäure entgangen ist. Sie gab jedoch, wenn auch schwach, die kirschrote Farbenreaktion, was auf einen Gehalt an p-Azoxybenzoylameisensäure oder p-Nitrobenzoylameisensäure hinweist.

Der merkwürdige Vorgang bei der Umwandlung der p-Nitromandelsäure in p-Azoxybenzoylameisensäure, wobei durch den Einfluss der Alkalien der Sauerstoff der Nitrogruppe die Seitenkette oxydiert, ist keineswegs ganz neu. Als Beispiele ähnlicher Wirkung der Alkalien auf Nitrokörper mögen folgende zwei angeführt sein.

1) M. Jaffé[1]) erhielt bei der Destillation von o-Nitrobenzylalkohol mit wässerigem Kali Azoxybenzoesäure und o-Nitrotoluol nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\NO_2\end{cases} \quad C_6H_4\begin{cases}CH_2OH\\NO_2\end{cases} =$$

$$C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2OH\end{cases}$$

$$C_6H_4\begin{cases}CH_3\\NO_2\end{cases} + \begin{matrix}C_6H_4\begin{cases}COOH\\N\end{cases}>O\\ \vdots\\ C_6H_4\begin{cases}N\\COOH.\end{cases}\end{matrix}$$

2) Bender und Schultz[2]) beobachteten, dass p-Nitrotoluolorthosulfosäure durch Alkalien in Azoxystilbendisulfosäure umgewandelt wird; analog das p-Nitrotoluol in Azoxydistilben.

III.

Paranitromandelsäure.

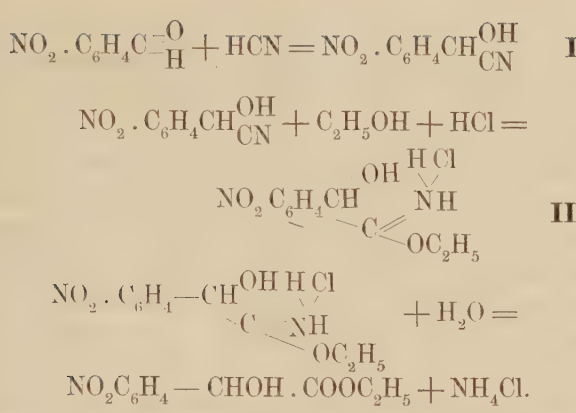
C. Beyer[3]) erhielt nach seiner schon in der Einleitung beschriebenen Methode ausser Mandelsäure noch m-Nitromandelsäure. Der Übersichtlichkeit wegen will ich an dieser Stelle die Bildungsgleichungen nochmals hinschreiben:

---

[1]) Hoppe-Seyler, Zeitschrift für physl. Ch. **2**, 57.

[2]) Ber. d. d. Chem. Gesell. **19**, 3237.

[3]) Journal pr. Chemie **1885**, Bd. 31.



I.

II.

Bei der Ausführung seiner Methode übergiesst C. Beyer befeuchtetes Cyankalium mit der ätherischen Lösung der berechneten Menge m-Nitrobenzaldehyd und lässt unter Abkühlung allmählich conc. Salzsäure eintropfen. Die ätherische Lösung des gebildeten Nitrils versetzt er mit Alkohol und leitet HCl-Gas ein, wodurch der HCl-Imidoäther ausfällt. Letzterer zersetzt sich mit Wasser glatt in den Ester der m-Nitromandelsäure und Chlorammonium.

C. Beyer giebt an, bei der Darstellung der Mandelsäure gute Ausbeuten erhalten zu haben, bei der m-Nitromandelsäure jedoch sehr schwankende (30—60 %), obgleich er allemal unter den gleichen Bedingungen gearbeitet hatte. Die Darstellung der m-Nitromandelsäure war immer von Harzbildung begleitet, als Folge der Einwirkung des Cyankaliums auf die Nitrogruppe.

Bei meinen Versuchen, die p-Nitromandelsäure zu erhalten, befolgte ich zunächst genau die Vorschrift Beyer's für m-Nitromandelsäure.

Beim Eingiessen der ätherischen Lösung des p-Nitrobenzaldehyd's zum befeuchteten Cyankalium in die Schüttelflasche bildete sich auf letzterem eine dunkle Harzkruste, welche durch Zufügen von Salzsäure in den Äther ging. Um die Harzbildung zu verringern, ist es nötig, die Salz-

säure ziemlich schnell zuzusetzen. In diesem Fall zeigt sich aber der Übelstand, dass viel p-Nitrobenzaldehyd unangegriffen bleibt, weil vermutlich die in Wasser gelöste Blausäure nicht einwirkt.

Sehr wenig Harz bildet sich, wenn man das Cyankalium nicht befeuchtet. Setzt man ferner die Salzsäure in kleinen Portionen unter gleichzeitiger Kühlung und Umschüttelung zu, so wird auch fast aller p-Nitrobenzaldehyd umgesetzt, wovon man sich durch Verdampfen der ätherischen Lösung überzeugen kann. Dieselbe ist bei gut verlaufender Einwirkung dunkelgelb, im anderen Falle ist sie rot. Beim Verdampfen des Äthers bleibt das Nitril als gelbbraunes Öl zurück.

Ich habe die Zwischenprodukte I und II, das Nitril und den HCl-Imidoäther nicht näher untersucht, doch haben dieselben zweifelsohne die analoge Zusammensetzung wie die der Metaverbindung.

Bei der Umwandlung des Nitrils in den HCl-Imidoäther wurde das eine Mal Äthyl, das andere Mal Methylalkohol angewandt und somit der Äthyl- und Methyläther dargestellt. Man setzt am besten einen Überschuss an Alkohol zu der ätherischen Lösung des Nitrils und leitet HCl-Gas ein. Der HCl-Imidoäther fällt alsdann in gelblichen Flocken aus, welche in Alkohol schwer löslich sind und schlecht krystallisieren. Beim Erhitzen entweicht ein mit grüner Flamme brennendes Gas, welches wegen der gleichen Erscheinung bei der Metaverbindung Chlormethyl sein dürfte.

Der HCl-Methyl, sowie der HCl-Äthylimidoäther lösen sich sehr leicht in Wasser unter Zurücklassung von wenig Harz. Bei dem Äthyläther tritt aber schon nach wenigen Sekunden Trübung und massenhafte Ausscheidung schneeweisser Krystalle des Äthyläthers der p-Nitromandelsäure ein. Bei dem HCl-Methylimidoäther dauert dies länger und zwar so lange, dass man Zeit genug hat, die Lösung vom Harz abzufiltrieren.

Bei der Verseifung des p-Nitromandelsäureesters mit Alkalien erhielt ich die oben beschriebene p-Azoxybenzoylameisensäure, welche ich, so lange ich sie nicht analysiert hatte, für p-Nitromandelsäure hielt.

Um die p-Nitromandelsäure aus ihren Estern zu erhalten, muss man mit Säuren spalten. Sehr gut eignet sich hierzu Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4, 1 Vol. H_2O). Mit solcher Säure erhitzt, schmilzt der Ester und löst sich nach kurzem Kochen auf. Der Lösung wird die freie p-Nitromandelsäure mit Äther entzogen und die zuvor getrocknete ätherische Lösung mit Ligroin bis zur Trübung versetzt; es krystallisiert dann die Säure in kleinen Nädelchen aus. Wird die ätherische Lösung ohne Zusatz von Petroläther verdampft, so bleibt ein farbloses Öl zurück, welches allmählich erstarrt.

Die Analyse der reinen p-Nitromandelsäure ergab folgenden Prozentgehalt an C und H.

0,2106 gr. Substanz lieferten 0,3746 gr. CO_2 und 0,068 gr. H_2O

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}CHOH.COOH\\NO_2\end{matrix}$
C.	48,50 %	48,73 %
H.	3,59 „	3,55 „

Die p-Nitromandelsäure löst sich in kaltem und sehr leicht in heissem Wasser; sie ist ferner leicht löslich in Äther, Aceton, Eisessig und Alkohol, schwer in Schwefelkohlenstoff und Chloroform und fast unlöslich in Benzol und Ligroin. Sie schmilzt bei 126°. Durch längeres Erwärmen auf 100° wird sie schmierig. In verdünnten Alkalien löst sie sich in der Kälte farblos; diese Lösung wird aber bei längerem Stehen gelb und beim Kochen rothgelb. Säuert man die gelbe Lösung an, so fällt ein gelblicher Niederschlag aus, welcher sich vollständig wie Azoxybenzoylameisensäure verhält. Einen gleichen Niederschlag erhält man, wenn man p-Nitromandelsäure längere Zeit mit Sodalösung kocht und dann ansäuert.

Mit thiophenhaltigem Benzol und Schwefelsäure giebt die p-Nitromandelsäure keine Färbung. Mit conc. Schwefelsäure erhitzt, spaltet sie Kohlenoxyd ab.

Salze der p-Nitromandelsäure.

Die Salze der p-Nitromandelsäure sind meist löslich, so die der Alkalien und alkalischen Erden. Das Baryumsalz bildet kleine farblose Kryställchen, das Kupfersalz aus wässeriger Lösung ausgeschieden — bläuliche federartige Nadeln. Das Silbersalz ist sehr schwer löslich und fällt aus der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes als weisser Niederschlag aus, welcher sich beim Kochen dunkel färbt und einen Silberspiegel abscheidet. Da das Silbersalz der p-Nitromandelsäure so leicht zersetzlich ist, so ist es verständlich, dass eine Verseifung des Nitroacetophenondibromids mittelst Silberoxyd nicht zur p-Nitromandelsäure führen kann.

Paranitromandelsäureäthylester.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CHOH \,.\, COOC_2H_5 \\ NO_2 \end{matrix}$$

Er wird durch Zersetzen des HCl-Imidoäthers mit Wasser fast ganz rein erhalten. Zur Bestimmung des Schmelzpunktes und für die Analyse wurde er aus Ligroin umkrystallisiert. Die kleinen farblosen Nädelchen, welche man so erhält, schmelzen bei 75—76° C.

Elementaranalyse.

0,2137 gr. Substanz lieferten 0,4171 gr. CO_2 und 0,094 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4 < \begin{matrix} CH\,(OH)\,.\,COOC_2H_5 \\ NO_2 \end{matrix}$
C. 53,23 %	53,33 %
H. 4,88 „	4,88 „

Der Äthylester löst sich leicht in Äther, Alkohol und Aceton, schwer in Benzol, Ligroin und Schwefelkohlenstoff. Er löst sich ferner etwas in heissem Wasser, ohne dabei verseift zu werden.

Paranitromandelsäuremethylester.

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CHOH \,.\, COOCH_3 \\ NO_2 \end{matrix}$$

Der Methylester schmilzt bei 87° C. Er löst sich in Äther und Alkohol, in heissem Benzol und Eisessig sehr gut. Wasser lösst ihn wenig, ebenso Ligroin. Aus Benzol krystallisiert der p-Nitromandelsäuremethylester in Prismen mit krummen Flächen.

IV.
Orthonitromandelsäure.

Engler und Wöhrle[1]) erhielten durch Einwirkung von verdünnten Alkalien auf o-Nitroacetophenondibromid eine Säure, welche sie, weil ihre Bildung analog derjenigen der Mandelsäure aus Acetophenondibromid vor sich geht, für o-Nitromandelsäure halten.

Zur Sicherstellung der Constitution dieser Säure habe ich die Orthonitromandelsäure aus Orthonitrobenzaldehyd vermittelst des Nitrils dargestellt und mit ihr die obige Säure verglichen.

Um die o-Nitromandelsäure auf dem angegebenen Wege zu gewinnen, hatte schon C. Beyer[2]) vielfach abgeänderte Versuche angestellt, welche er leider nicht beschreibt; doch ist es ihm nicht gelungen, die Säure zu erhalten.

Die Beobachtung, welche ich bei der Darstellung der p-Nitromandelsäure machte, dass nämlich bei Anwendung trockenen Cyankaliums und starker Salzsäure die Harzbildung vermindert wird, liess die Gewinnung der o-Nitromandelsäure bei solcher Verfahrungsart möglich erscheinen.

---

[1]) Ber. d. d. Chem. Gesell. **20,** 2203.

[2]) Journal pr. Chemie **31,** 390.

Im Folgenden sind die Bedingungen angegeben, welche bei der Darstellung dieser Säure eingehalten werden müssen.

Man verfährt im wesentlichen so wie bei der Paraverbindung, nur muss man noch mehr auf starke Kühlung achten, weil o-Nitrobenzaldehyd viel leichter vom Cyankalium angegriffen wird. Der Zusatz der Salzsäure geschieht langsam, ungefähr während einer halben Stunde. Man schüttelt und setzt, sobald man Braunfärbung bemerkt, Salzsäure zu, wobei Entfärbung eintritt, und wiederholt diese Operationen so lange bis alle Salzsäure zugesetzt ist. Darauf setzt man das Schütteln noch eine Zeit lang fort und giesst schliesslich die ätherische Lösung des gebildeten Nitrils ab. Man thut gut, diese Lösung vor der Darstellung des HCl-Imidoäthers mit Chlorcalcium zu trocknen, weil derselbe durch Wasser zersetzt wird. Nun fügt man Methylalkohol zu und leitet trockenen Chlorwasserstoff ein. Der HCl-Imidoäther fällt meist erst nach längerem Stehen aus. Man saugt das Ausgeschiedene ab, wäscht mit Äther und trocknet auf einer Thonplatte. Aus der Mutterlauge vom ausgeschiedenen HCl-Imidoäther scheidet sich in der Regel immer noch HCl-Imidoäther aus; wenn sich nichts mehr ausscheidet, so kann man daraus den unveränderten o-Nitrobenzaldehyd wiedergewinnen.

Man löst den HCl-Imidoäther in Wasser und filtriert die geringe Menge Harz rasch ab. Das Filtrat trübt sich nach kurzer Zeit und scheidet, je nach den Bedingungen oder der Reinheit, den Methylester der o-Nitromandelsäure entweder als hellgelbes Oel aus, oder in Form von kleinen durchsichtigen Kryställchen.

Als ich bei der Darstellung des Nitrils versuchte, die Salzsäure schnell zuzugeben und dann lange schüttelte, erhielt ich bei der weiteren Verarbeitung des Produktes, also bei der Darstellung des HCl-Imidoäthers, eine weisse Ausscheidung, welche sich in Wasser löste, ohne dass die Lösung nachher trüb wurde. Der ausgeschiedene Körper sublimirte, als er auf dem Platinblech erhitzt wurde und

war nichts anderes als Chlorammonium, welches sich aus Blausäure und Salzsäure gebildet hatte:

$$HCN + HCl + 2H_2O = H.COOH + NH_4Cl.$$

Wenn man also die Salzsäure zu dem Cyankalium schnell zugiebt, so bleibt die freigemachte Blausäure im Wasser gelöst und wirkt nicht auf o-Nitrobenzaldehyd ein.

Der Orthonitromandelsäuremethylester, welchen man auf die beschriebene Weise erhält, löst sich leicht in Äther und Alkohol. In Wasser ist er nur wenig löslich, in Ligroin sehr schwer. Er schmilzt bei 74,5° C.

Durch Verseifen mit Schwefelsäure erhält man die freie o-Nitromandelsäure, welche der Lösung durch Äther entzogen wird. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung, der man Petroläther zugesetzt hat, scheidet sich die Säure als farblose Krystallkruste aus, welche sich bei längerem Stehen rötlich färbt.

Die Orthonitromandelsäure löst sich in Wasser, Äther und Alkohol, krystallisiert aber schlecht; aus Äther noch am besten. Für die Analyse wurde die fein gepulverte Säure mehrfach mit Äther gewaschen und der Rückstand analysiert.

Analyse.

0,2728 gr. Substanz lieferten 0,4872 gr. CO_2 und 0,0966 gr. H_2O.

Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4<\begin{matrix}CHOH.COOH\\NO_2\end{matrix}$
C. 48,70 %	48,73 %
H. 3,93 „	3,55 „

Engler und Wöhrle geben den Schmelzpunkt der Orthonitromandelsäure mit 140° C. an. Ich fand ihn zu 138°.

Salze der o-Nitromandelsäure.

Die Salze der Alkalien und alkalischen Erden sind leicht löslich. Das Silbersalz ist unlöslich und wird aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat als weisser Niederschlag gefällt, welcher beim

Kochen schwarz wird. Das Bleisalz ist ebenfalls weiss und löst sich in heissem, aber wenig in kaltem Wasser.

Ich hatte die Absicht, die Reduktionsversuche zu wiederholen, welche Engler und Wöhrle mit der Orthonitromandelsäure angestellt haben und wobei nach ihren Angaben sich aller Wahrscheinlichkeit nach Dioxindol bildet. Doch musste ich diese interessante Untersuchung wegen der schwierigen Darstellung des nötigen Materials (die Ausbeute an o-Nitromandelsäure aus o-Nitrobenzaldehyd beträgt nur 15—20 %, letzterer selbst ist schwer zu erhalten) aufgeben.

Verzeichnis der erhaltenen neuen Körper.

1) Kondensationsprodukt von p-Nitroacetophenon mit Phenylhydrazin

$$NO_2C_6H_4 - \underset{CH_3}{\overset{|}{C}} = N - NH.C_6H_5$$

2) ω-Monobromparanitroacetophenon

$$NO_2 . C_6H_4 . CO . CH_2Br.$$

3) ω-Dibromparanitroacetophenon

$$NO_2 . C_6H_4 . CO . CHBr_2.$$

4) Paranitrobenzoylcarbinol

$$NO_2 . C_6H_4 . CO . CH_2OH.$$

5) Paranitromandelsäure

$$NO_2 . C_6H_4 . CH(OH) . COOH.$$

6) Paranitromandelsäuremethylester

$$NO_2 . C_6H_4 . CH(OH) . COO\,CH_3.$$

7) Paranitromandelsäureäthylester

$$NO_2 . C_6H_4 . CH(OH) . COOC_2H_5.$$

8) p-Azoxybenzoylameisensäure

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO . COOH \\ N \\ \| \\ N \end{matrix} > O$$
$$C_6H_4 < \begin{matrix} N \\ \| \\ N \\ CO . COOH. \end{matrix} >$$

9) p-Azoxybenzoylameisensäuremethylester

$$C_6H_4 < \begin{matrix} CO . COO\,CH_3 \\ N \\ \| \\ N \end{matrix} > O$$
$$C_6H_4 < \begin{matrix} N \\ \| \\ N \\ CO . COO . CH_3. \end{matrix} >$$

10. Orthonitromandelsäure (aus o-Nitrobenzaldehyd)

$$NO_2 . C_6H_4 . CH(OH) . COOH.$$

11) Orthonitromandelsäuremethylester

$$NO_2 . C_6H_4 . CH(OH) . COO . CH_3$$

Vorstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt. Mit Freuden ergreife ich die Gelegenheit, Herrn Hofrath Professor Dr. C. Engler, sowie Herrn Dr. P. Friedlaender für das durch Rat und That mir bewiesene Wohlwollen meinen besten Dank auszusprechen.